

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11199852 A**

(43) Date of publication of application: **27 . 07 . 99**

(51) Int. Cl

C09J201/00
C09J 5/00
C23C 18/20
H05K 3/00
H05K 3/42
H05K 3/46

(21) Application number: **10006625**

(22) Date of filing: **16 . 01 . 98**

(71) Applicant: **IBIDEN CO LTD**

(72) Inventor: **ONO YOSHITAKA**

(54) **RAW MATERIAL COMPOSITION FOR
PREPARING ADHESIVE FOR ELECTROLESS
PLATING AND ELECTROLESS PLATING
ADHESIVE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a raw material composition for preparing adhesives for electroless plating and the adhesives for electroless plating capable of suppressing curing of the adhesives inevitably occurring in storage of the adhesives and suppressing resin residue generated on the bottom in forming openings for via holes.

SOLUTION: This raw material composition for preparing

adhesives for electroless plating is obtained by preparing each component in the following state: (1) a resin composition containing a noncured thermosetting resin becoming hardly soluble in an acid or an oxidant by a curing treatment, (2) a resin composition prepared by containing cured heat resistant resin particles soluble in an acid or an oxidant, a thermoplastic resin and an organic solvent, having ≤ 1.5 wt.% of water content, and (3) a curing agent composition, and keeping them ready for mixing but in a separated state. The adhesive for electroless plating is prepared to have ≤ 1.5 wt.% of water content.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199852

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 9 J 201/00		C 0 9 J 201/00
5/00		5/00
C 2 3 C 18/20		C 2 3 C 18/20
H 0 5 K 3/00		H 0 5 K 3/00
3/42	6 5 0	3/42
		6 5 0 B
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平10-6625

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月16日

(71) 出願人 000000158

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(72) 発明者 小野 嘉隆

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ
ン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小川 順三 (外1名)

(54) 【発明の名称】 無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物および無電解めっき用接着剤

(57) 【要約】

【課題】 接着剤保存時に不可避免的に発生するその接着剤の硬化を抑制でき、しかも、パイアホール用開口の形成時にはその底部に発生する樹脂残りを抑制し得る、無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物と無電解めっき用接着剤を提供すること。

【解決手段】 予め下記の形態に調整された各組成物；

- ①. 硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる、未硬化の熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物、
 - ②. 酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子、熱可塑性樹脂および有機溶剤を含み、含有水分量が 1.5重量%以下に調整されている樹脂組成物、
 - ③. 硬化剤組成物、
- を混合可能に準備し、かつそれぞれを隔離した状態に保持したことを特徴とする無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物と、含有水分量を 1.5重量%以下に調整した無電解めっき用接着剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 予め下記の形態に調整された各組成物；

- ①. 硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる、未硬化の熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物、
 - ②. 酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子、熱可塑性樹脂および有機溶剤を含み、含有水分量が 1.5 重量%以下に調整されている樹脂組成物、
 - ③. 硬化剤組成物、
- を混合可能に準備し、かつそれぞれを隔離した状態に保持したことを特徴とする無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物。

【請求項 2】 前記熱硬化性樹脂の熱硬化官能基の一部を感光基で置換してなる請求項 1 に記載の無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物。

【請求項 3】 前記硬化剤組成物は、熱硬化性樹脂の硬化剤および光開始剤を含む請求項 1 または 2 に記載の無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物。

【請求項 4】 硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化の熱硬化性樹脂中に、酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子、熱可塑性樹脂、硬化剤組成物および有機溶剤を含んでなる無電解めっき用接着剤において、前記無電解めっき用接着剤中の含有水分量が 1.5 重量%以下に調整されていることを特徴とする無電解めっき用接着剤。

【請求項 5】 前記無電解めっき用接着剤は、

- ①. 硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる、未硬化の熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物、
 - ②. 酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子、熱可塑性樹脂および有機溶剤を含み、含有水分量が 1.5 重量%以下に調整されている樹脂組成物、
 - ③. 硬化剤組成物、
- を混合したものである請求項 4 に記載の無電解めっき用接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物および無電解めっき用接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、多層配線基板の高密度化という要請から、いわゆるビルドアップ多層配線基板が注目されている。このビルドアップ多層配線基板は、例えば特公平 4 - 55555 号公報に開示されているような方法により製造される。即ち、コア基板上に、感光性の無電解めっき用接着剤からなる層間樹脂絶縁剤を塗布し、これを乾燥したのち露光、現像することにより、パイアホール用開口を有する層間樹脂絶縁層を形成し、次いで、この層間樹脂絶縁層の表面を酸化剤等による処理にて粗化したのち、その粗化面に感光性の樹脂層を露光、現像処理し

てなるめっきレジストを設け、その後、めっきレジスト非形成部分に無電解めっきを施してパイアホールを含む導体回路パターンを形成し、このような工程を複数回繰り返すことにより、多層化したビルドアップ配線基板が得られる。

【0003】このような方法で製造されるビルドアップ配線基板に関し、特開平 7 - 34008 号公報では、層間樹脂絶縁層に用いられる上層の無電解めっき用接着剤として、硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる、未硬化の熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂からなる複合樹脂マトリックス中に、酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子を分散してなる組成物が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような無電解めっき用接着剤は、工業的に大量生産した場合、実際にプリント配線板を製造するに当たって基板に塗布するまでの間、保存する必要がある。このため、この保存の間に、上記無電解めっき用接着剤は、次第に硬化が進行して樹脂の粘度が高くなり、塗布できない状態になるなどの問題があった。

【0005】この問題を解消できる技術として、発明者らは先に、①硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる、未硬化の熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物、②酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子、熱可塑性樹脂および有機溶剤を含む樹脂組成物、および③硬化剤組成物、をそれぞれ隔離した状態に保持した無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物を提案した（特願平 9 - 155201 号参照）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような原料組成物を用いて調製した接着剤によってもなお、接着剤層を現像処理してパイアホール用開口を形成する際に、接着剤の主として熱可塑性樹脂成分がその開口底部に現像しきれずに残存するという問題があった。このことは、パイアホールの導通抵抗を大きくしたり、加熱試験（125℃、48時間）によって、パイアホールと内層パッドの剥離を招くことになる。

【0007】そこで、本発明の目的は、接着剤保存時に不可避免的に発生するその接着剤の硬化を抑制でき、しかも、パイアホール用開口の形成時にはその底部に発生する樹脂残りを抑制し得る、無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物と無電解めっき用接着剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記目的の実現に向け鋭意研究を行った。その結果、パイアホール開口の底面に残留する樹脂が、接着剤成分のうちの熱可塑性樹脂（PES）が主であることを知見するとともに、その熱可塑性樹脂が残存する原因が、水分の存在に

より熱可塑性樹脂（PES）が熱硬化性樹脂（エポキシ樹脂）と相分離を起こし、現像処理後においてもその熱可塑性樹脂がパイアホール用開口の底面に沈着するためである、という意外な事実を突き止めるに到った。さらに、接着剤中の水分量を調整することにより、相分離が抑制できることを知見した。また、熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物②が水分を吸湿しやすく、この樹脂組成物②の含有水分量を調整することで、上記相分離が抑制し得ることも併せて知見した。

【0009】本発明は、このような知見に基づいてなされたものであり、その要旨構成は以下のとおりである。即ち、本発明にかかる無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物は、予め下記の形態に調整された各組成物；
①. 硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる、未硬化の熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物、
②. 酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子、熱可塑性樹脂および有機溶剤を含み、含有水分量が 1.5 重量%以下に調整されている樹脂組成物、
③. 硬化剤組成物、
を混合可能に準備し、かつそれぞれを隔離した状態に保持したことを特徴とする。

【0010】また、本発明にかかる無電解めっき用接着剤は、硬化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化の熱硬化性樹脂中に、酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子、熱可塑性樹脂、硬化剤組成物および有機溶剤を含んでなる無電解めっき用接着剤において、前記無電解めっき用接着剤中の含有水分量が 1.5 重量%以下に調整されていることを特徴とする。

【0011】なお、上記無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物における樹脂組成物②中の含有水分量および電解めっき用接着剤中の含有水分量は、カールフィッシャー容量分析法にて測定したものである。この測定法は、メタノールに溶解させた試料を、ヨウ素、二酸化硫黄、ピリジンを 1 : 3 : 10（モル比）の割合でメタノールに溶解した赤褐色の液体試薬で滴定する方法である。この滴定では、水の存在でヨウ素が二酸化硫黄によって還元され、その生成物がピリジンと化合して明るい黄色に変わるので、過剰のヨウ素による着色、あるいは電位差滴定、電流滴定を利用してその滴定終点を求める。これにより、含有水分量が mg オーダーで判る。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明にかかる無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物は、酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子、熱可塑性樹脂および有機溶剤を含む樹脂組成物②中の水分を 1.5 重量%以下に調整したことに特徴がある。これにより、接着剤調製後における熱可塑性樹脂（PES）の熱硬化性樹脂（エポキシ樹脂）との相分離を抑制して、パイアホール用開口の底面での樹脂残りを防止することができる。また、

本発明にかかる無電解めっき用接着剤は、接着剤中の水分量を 1.5 重量%以下に調整したことに特徴がある。これにより、熱可塑性樹脂（PES）の熱硬化性樹脂（エポキシ樹脂）との相分離を抑制して、パイアホール用開口の底面での樹脂残りを防止することができる。

【0013】このように、本発明にかかる無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物では、樹脂組成物②中の含有水分量を 1.5 重量%以下に調整することが必須である。この理由は、含有水分量が 1.5 重量%を超えると、パイアホール用開口底面での樹脂残りの発生率が全基板数の 10% を超えてしまうからであり、この水分量の下限は、好ましくは 0.1 重量%とする。これよりも低く水分を調整することは難しいからである。また、本発明にかかる無電解めっき用接着剤では、接着剤中の含有水分量を 1.5 重量%以下に調整することが必須である。この理由は、樹脂組成物②中の含有水分量が、1.5 重量%以下に調整されていても、無電解めっき用接着剤中の含有水分量が 1.5 重量%を超える場合は、樹脂残りの発生率が高くなってしまうからである。この水分量の下限は、好ましくは 0.1 重量%とする。これよりも低く水分を調整することは難しいからである。従って、本願発明における最適の組成は、樹脂組成物①～③を混合したものであって、その無電解めっき用接着剤中の含有水分量を 1.5 重量%以下に調整したものである。

【0014】本発明では、樹脂組成物①と樹脂組成物②を隔離している。この理由は、これらを混合しておく、と、粘度上昇が見られ、塗布できなくなるなどの問題が生じるからである。これらの樹脂組成物は、無電解めっき用接着剤として使用するその直前に攪拌混合される。その攪拌混合は、3 本ローラやボールミル、ビーズミルなどを用いて行われる。

【0015】本発明では、樹脂組成物①中の熱硬化性樹脂は、その熱硬化官能基の一部を感光基で置換して感光性を付与しておくことが好ましい。この理由は、感光性を付与した熱硬化性樹脂を樹脂成分として含む接着剤を用いれば、露光、現像処理により、その接着剤層にパイアホール用の開口部を容易に形成できるからである。

【0016】この熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂やフェノール樹脂、ポリイミド樹脂などを用いることができる。特に、エポキシ樹脂としては、ノボラック型エポキシ樹脂や脂環式エポキシ樹脂などを用いることができる。また、感光化する場合には、メタクリル酸やアクリル酸などで熱硬化基をアクリル化反応させる。特にエポキシ樹脂のアクリレートが最適である。

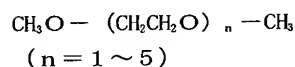
【0017】なお、樹脂組成物①には、感光性モノマーや消泡剤を入れてもよい。感光性モノマーとしては、東亜合成製のアロニクス M325、M315、日本化薬製の DP E-6A、共栄社化学製の R-604 などを用いることができる。消泡剤としては、シリコン系消泡剤やサンノブコ社製の S-65 などを用いることができる。

【0018】樹脂組成物②中の熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニルエーテル、ポリエーテルイミドなどを用いることができる。

【0019】樹脂組成物②中の耐熱性樹脂粒子としては、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒子と平均粒径 $2\mu\text{m}$ を超え $10\mu\text{m}$ 以下の粗粒子との混合物、あるいは平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 未満であって微粒子および粗粒子の混合物、を用いることが望ましい。前者はフルアディティブ法で、後者はセミアディティブ法で好適に使用される。前記耐熱性樹脂粒子を溶解または分解せしめる酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウム）水溶液が望ましい。また、前記耐熱性樹脂粒子を溶解または分解せしめる酸としては、塩酸、硫酸、酢酸が望ましい。

【0020】この耐熱性樹脂粒子の樹脂成分としては、エポキシ樹脂、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂など）、ビスマレイミド・トリアジン樹脂などがよい。特に、エポキシ樹脂は、そのオリゴマーの種類、硬化剤の種類を適宜選択することにより、酸や酸化剤に溶解するもの、あるいは難溶解性のものを任意に調製することができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂オリゴマーをアミン系硬化剤で硬化させた樹脂は、クロム酸に非常によく溶ける。しかし、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂オリゴマーをイミダゾール硬化剤で硬化させた樹脂は、クロム酸に溶解しにくい。

【0021】樹脂組成物②中の有機溶媒としては、ジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（DMTG）などの、下記構造式を持つグリコールエーテル系の溶剤やN-メチルピロリドン（NMP）などを用いることが望ましい。



【0022】硬化剤組成物③は、熱硬化性樹脂の硬化剤および光開始剤を含むことが好ましい。この理由は、接着剤の露光現像処理、およびその後の加熱硬化処理を確実に実施するためである。

【0023】この硬化剤としては、イミダゾール硬化剤がよく、特に、 25°C で液状のものが好適に用いられる。このような液状イミダゾール硬化剤としては、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール（品名：1B2MZ）、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール（品名：2E4MZ-CN）、4-メチル-2-エチルイミダゾール（品名：2E4MZ）を用いることができる。このイミダゾール硬化剤の添加量は、上記樹脂組成物の総固形分に対して1～10重量%とすることが望ましい。この理由は、添加量がこの範囲内にあれば均一混合がしやすいからである。

【0024】なお、この硬化剤組成物③には、光開始剤、光増感剤を添加してもよい。光開始剤としては、チバガイギー製のイルガキュアI-907やベンゾフェノンなどを用いることができ、光増感剤としては、日本化薬製のDET-X-Sやミヒラケトンなどを用いることができる。

【0025】

【実施例】（実施例1）（セミアディティブ法）

A. 無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物（上層用接着剤）

〔樹脂組成物①〕クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を80wt%の濃度でDMDGに溶解させた樹脂液を35重量部、感光性モノマー（東亜合成製、アロニックスM315）3.15重量部、消泡剤（サンノブコ製、S-65）0.5重量部、NMP 3.6重量部を攪拌混合して得た。

〔樹脂組成物②〕ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成製、ポリマーボール）の平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のものを7.2重量部、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを3.09重量部、を混合した後、さらにNMP 30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合して得た。

〔硬化剤組成物③〕イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）2重量部、光開始剤（チバガイギー製、イルガキュアI-907）2重量部、光増感剤（日本化薬製、DET-X-S）0.2重量部、NMP 1.5重量部を攪拌混合して得た。

【0026】これらの樹脂組成物①、樹脂組成物②および硬化剤組成物③それぞれを、シリカゲル入りのデシケータ中で 25°C で20日間放置し、水分を除去した。カールフィッシャー滴定法によれば、樹脂組成物①中の水分量は0.5重量%、樹脂組成物②中の水分量は0.7～1.5重量%、硬化剤組成物③中の水分量は0.5重量%であった。また、無電解めっき用接着剤調製後の全接着剤中の水分量は0.6～1.02重量%であった。

【0027】B. 層間樹脂絶縁剤調製用の原料組成物（下層用接着剤）

〔樹脂組成物①〕クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を80wt%の濃度でDMDGに溶解させた樹脂液を35重量部、感光性モノマー（東亜合成製、アロニックスM315）4重量部、消泡剤（サンノブコ製、S-65）0.5重量部、NMP 3.6重量部を攪拌混合して得た。

〔樹脂組成物②〕ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成製、ポリマーボール）の平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを14.49重量部、を混合した後、さらにNMP 30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合して得た。

〔硬化剤組成物③〕イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）2重量部、光開始剤（チバガイギー製、イル

ガキュア 1-907) 2重量部、光増感剤(日本化薬製、DET-X-S) 0.2重量部、NMP 1.5重量部を攪拌混合して得た。

【0028】これらの樹脂組成物①、樹脂組成物②および硬化剤組成物③それぞれを、シリカゲル入りのデシケータ中で25℃で20日間放置し、水分を除去した。カールフィッシャー滴定法によれば、樹脂組成物①中の水分量は0.5重量%、樹脂組成物②中の水分量は0.7~1.5重量%、硬化剤組成物③中の水分量は0.5重量%であった。また、下層用接着剤調製後の全無電解めっき用接着剤中の水分量は0.55~1.03重量%であった。

【0029】C. 樹脂充填剤調製の原料組成物

〔樹脂組成物①〕ビスフェノールF型エポキシモノマー(油化シェル製、分子量310、YL983U) 100重量部、表面にシランカップリング剤がコーティングされた平均粒径 $1.6\mu\text{m}$ の SiO_2 球状粒子(アドマテック製、CRS 1101-CE、ここで、最大粒子の大きさは後述する内層銅パターンの厚み($15\mu\text{m}$)以下とする) 170重量部、レベリング剤(サンノブコ製、ペレノールS4) 1.5重量部を攪拌混合することにより、その混合物の粘度を 23 ± 1 10℃で45,000~49,000cpsに調整して得た。

〔硬化剤組成物②〕イミダゾール硬化剤(四国化成製、2E4MZ-CN) 6.5重量部。

【0030】これらの樹脂組成物①および硬化剤組成物②それぞれを、隔離した状態に保持し、25℃で1か月間保存した。

【0031】D. プリント配線板の製造

(1) 厚さ1mmのガラスエポキシ樹脂またはBT(ビスマレイミドトリアジン)樹脂からなる基板1の両面に $18\mu\text{m}$ の銅箔8がラミネートされている銅張積層板を出発材料とした(図1参照)。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、無電解めっき処理を施し、パターン状にエッチングすることにより、基板1の両面に内層銅パターン4とスルーホール9を形成した。

【0032】(2) 内層銅パターン4およびスルーホール9を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、酸化浴(黒化浴)として、 NaOH (10g/l)、 NaClO_2 (40g/l)、 Na_3PO_4 (6g/l)、還元浴として、 NaOH (10g/l)、 NaBH_4 (6g/l)を用いた酸化-還元処理により、内層銅パターン4およびスルーホール9の表面に粗化層11を設けた(図2参照)。

【0033】(3) Cの樹脂充填剤調製の原料組成物を混合混練して樹脂充填剤10を得た。

(4) 前記(3)で得た樹脂充填剤10を、調製後24時間以内に基板の両面にロールコートを用いて塗布することにより、導体回路4間あるいはスルーホール9内に充填し、70℃、20分間で乾燥させ、他方の面についても同様にして樹脂充填剤10を導体回路4間あるいはスルーホール9内に充填し、70℃、20分間で加熱乾燥させた(図3参照)。

【0034】(5) 前記(4)の処理を終えた基板の片面を、#600のベルト研磨紙(三共理化学製)を用いたベルトサンダー研磨により、内層銅パターン4の表面やスルーホール9のランド表面に樹脂充填剤10が残らないように研磨し、次いで、前記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。次いで、100℃で1時間、120℃で3時間、150℃で1時間、180℃で7時間の加熱処理を行って樹脂充填剤10を硬化した(図4参照)。

【0035】このようにして、スルーホール9等に充填された樹脂充填剤10の表層部および内層導体回路4上面の粗化層11を除去して基板両面を平滑化し、樹脂充填剤10と内層導体回路4の側面とが粗化層11を介して強固に密着し、またスルーホール9の内壁面と樹脂充填剤10とが粗化層11を介して強固に密着した配線基板を得た。即ち、この工程により、樹脂充填剤10の表面と内層銅パターン4の表面が同一平面となる。ここで、充填した硬化樹脂のTg点は155.6℃、線熱膨張係数は $44.5\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であった。

【0036】(6) 前記(5)の処理で露出した内層導体回路4およびスルーホール9のランド上面に厚さ $2.5\mu\text{m}$ のCu-Ni-P合金からなる粗化層(凹凸層)11を形成し、さらに、その粗化層11の表面に厚さ $0.3\mu\text{m}$ のSn層を設けた(図5参照、但し、Sn層については図示しない)。その形成方法は以下のようである。即ち、基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅8g/l、硫酸ニッケル0.6g/l、クエン酸15g/l、次亜リン酸ナトリウム29g/l、ホウ酸31g/l、界面活性剤0.1g/l、pH=9からなる無電解めっき浴にてめっきを施し、銅導体回路4上面およびスルーホール9のランド上面にCu-Ni-P合金の粗化層11を形成した。ついで、ホウフッ化スズ0.1mol/l、チオ尿素1.0mol/l、温度50℃、pH=1.2の条件でCu-Sn置換反応させ、粗化層11の表面に厚さ $0.3\mu\text{m}$ のSn層を設けた。

【0037】(7) Bの層間樹脂絶縁剤調製の原料組成物を攪拌混合し、粘度 $1.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整して層間樹脂絶縁剤(下層用)を得た。次いで、Aの無電解めっき用接着剤調製の原料組成物を攪拌混合し、粘度 $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整して無電解めっき用接着剤溶液(上層用)を得た。

【0038】(8) 前記(6)の基板の両面に、前記(7)で得られた粘度 $1.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ の層間樹脂絶縁剤(下層用)を調製後24時間以内にロールコートで塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で30分の乾燥(プリベーク)を行い、次いで、前記(7)で得られた粘度 $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ の感光性の接着剤溶液(上層用)を調製後24時間以内に塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で30分の乾燥(プリベーク)を行い、厚さ $35\mu\text{m}$ の接着剤層2a、2bを

形成した(図6参照)。

【0039】(9)前記(8)で接着剤層2a, 2bを形成した基板の両面に、85 μ m ϕ の黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により500mJ/cm²で露光した。これをDMTG溶液でスプレー現像し、さらに、当該基板を超高圧水銀灯により3000mJ/cm²で露光し、100℃で1時間、120℃で1時間、その後150℃で3時間の加熱処理(ポストベーク)をすることにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた85 μ m ϕ の開口(バイアホール形成用開口6)を有する厚さ35 μ mの層間樹脂絶縁層(2層構造)2を形成した(図7参照)。なお、バイアホールとなる開口には、スズめっき層を部分的に露出させた。

【0040】(10)開口が形成された基板を、クロム酸に10分間浸漬し、層間樹脂絶縁層2の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去することにより、当該層間樹脂絶縁層2の表面を粗化とし、その後、中和溶液(シブレイ社製)に浸漬してから水洗いした(図8参照)。さらに、粗面化処理(粗化深さ3 μ m)した該基板の表面に、パラジウム触媒(アトテック製)を付与することにより、層間樹脂絶縁層2の表面およびバイアホール用開

【電解めっき水溶液】

硫酸	180	g/l
硫酸銅	80	g/l
添加剤(アトテックジャパン製、カパランドGL)	1	ml/l

【電解めっき条件】

電流密度	1 A/dm ²
時間	30分
温度	室温

【0044】(14)めっきレジスト3を5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト3下の無電解めっき膜12を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜12と電解銅めっき膜13からなる厚さ18 μ mの導体回路(バイアホールを含む)5を形成した(図12参照)。

【0045】(15)導体回路5を形成した基板を、硫酸銅8g/l、硫酸ニッケル0.6g/l、クエン酸15g/l、次亜リン酸ナトリウム29g/l、ホウ酸31g/l、界面活性剤0.1g/lからなるpH=9の無電解めっき液に浸漬し、該導体回路5の表面に厚さ3 μ mの銅-ニッケル-リンからなる粗化層11を形成した(図13参照)。このとき、形成した粗化層11をEPMA(蛍光X線分析装置)で分析したところ、Cu:98mol%、Ni:1.5mol%、P:0.5mol%の組成比であった。さらに、ホウフッ化スズ0.1mol/l、チオ尿素1.0mol/l、温度50℃、pH=1.2の条件でCu-Sn置換反応を行い、前記粗化層11の表面に厚さ0.3 μ mのSn層を設けた(Sn層については図示しない)。

【0046】(16)前記(7)～(15)の工程を繰り返すこと

* 口6の内壁面に触媒核を付けた。

【0041】(11)以下に示す組成の無電解銅めっき水溶液中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ0.6 μ mの無電解銅めっき膜12を形成した(図9参照)。

【無電解めっき水溶液】

EDTA	150	g/l
硫酸銅	20	g/l
HCHO	30	ml/l
NaOH	40	g/l
α 、 α' -ピピリジル	80	mg/l
PEG	0.1	g/l

【無電解めっき条件】70℃の液温度で30分

【0042】(12)前記(11)で形成した無電解銅めっき膜12上に市販の感光性ドライフィルムを張り付け、マスクを載置して、100mJ/cm²で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15 μ mのめっきレジスト3を設けた(図10参照)。

【0043】(13)ついで、レジスト非形成部分に以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ15 μ mの電解銅めっき膜13を形成した(図11参照)。

により、さらに上層の導体回路を形成し、多層配線基板を得た。但し、Sn置換は行わなかった(図14～19参照)。

【0047】(17)一方、DMDGに溶解させた60重量%のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製)のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(分子量4000)を46.67g、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製、エピコート1001)15.0g、イミダゾール硬化剤(四国化成製、2E4MZ-CN)1.6g、感光性モノマーである多価アクリルモノマー(日本化薬製、R604)3g、同じく多価アクリルモノマー(共栄社化学製、DPE6A)1.5g、分散系消泡剤(サンノブコ社製、S-65)0.71gを混合し、さらにこの混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学製)を2g、光増感剤としてのミヒラーケトン(関東化学製)を0.2g加えて、粘度を25℃で2.0Pa \cdot sに調整したソルダーレジスト組成物を得た。なお、粘度測定は、B型粘度計(東京計器、DVL-B型)で60rpmの場合はローターNo.4、6rpmの場合はローターNo.3によった。

【0048】(18)前記(16)で得られた多層配線基板の両面に、上記ソルダーレジスト組成物を $20\mu\text{m}$ の厚さで塗布した。次いで、 70°C で20分間、 70°C で30分間の乾燥処理を行った後、円パターン（マスクパターン）が描画された厚さ 5mm のフォトマスクフィルムを密着させて載置し、 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線で露光し、DMTG現像処理した。そしてさらに、 80°C で1時間、 100°C で1時間、 120°C で1時間、 150°C で3時間の条件で加熱処理し、はんだパッド部分（ビアホールとそのランド部分を含む）を開口した（開口径 $200\mu\text{m}$ ）ソルダーレジスト層（厚み $20\mu\text{m}$ ）14を形成した。

【0049】(19)次に、ソルダーレジスト層14を形成した基板を、塩化ニッケル $30\text{g}/\text{l}$ 、次亜リン酸ナトリウム $10\text{g}/\text{l}$ 、クエン酸ナトリウム $10\text{g}/\text{l}$ からなる $\text{pH}=5$ の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ $5\mu\text{m}$ のニッケルめっき層15を形成した。さらに、その基板を、シアン化金カリウム $2\text{g}/\text{l}$ 、塩化アンモニウム $75\text{g}/\text{l}$ 、クエン酸ナトリウム $50\text{g}/\text{l}$ 、次亜リン酸ナトリウム $10\text{g}/\text{l}$ からなる無電解金めっき液に 93°C の条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層15上に厚さ $0.03\mu\text{m}$ の金めっき層16を形成した。

【0050】(20)そして、ソルダーレジスト層14の開口部に、はんだペーストを印刷して 200°C でリフローすることによりはんだバンプ（はんだ体）17を形成し、はんだバンプ17を有するプリント配線板を製造した（図20参照）。

【0051】（比較例1）無電解めっき用接着剤調製の各樹脂組成物をデシケータ内に保存せず、20日間放置したこと以外は、実施例1と同様にしてはんだバンプを有するプリント配線板を製造した。この比較例では、カールフィッシャー滴定法によれば、上層用および下層用の接着剤A、Bともに、樹脂組成物①中の水分量は0.5重量%、樹脂組成物②中の水分量は2.6~3.3重量%、硬化剤組成物③中の水分量は0.5重量%であった。また、無電解めっき用接着剤調製後の全接着剤中の水分量は、1.59重量%~2.0重量%であった。

【0052】このようにして製造した実施例1および比較例1のプリント配線板について、無電解めっき用接着剤中の水分量とビアホール用開口底面での樹脂残りの発生率を調べた。その結果を図21のグラフに示す。なお、実施例においては、全無電解めっき用接着剤中の水分量を、上述した範囲以外に1.0~2.0重量%に調整して樹脂残りの発生率を調べた。このグラフに示す結果から明らかなように、無電解めっき用接着剤中の水分量が1.5重量%以下であると、樹脂残りの発生率は0%であるが、無電解めっき用接着剤中の水分量が1.5重量%を超えると、その発生率が10%を超える場合がある。したがって、樹脂残りの発生率は1.5重量%にきい値があることが判る。

【0053】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、接着剤保存時に不可避免的に発生するその接着剤の硬化を抑制でき、しかも、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との相分離を抑制できるので、ビアホール用開口の形成時にはその底部に発生する樹脂残りを防止し、ビアホールの接続信頼性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図2】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図3】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図4】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図5】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図6】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図7】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図8】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図9】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図10】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図11】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図12】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図13】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図14】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図15】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図16】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図17】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図18】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図19】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図20】実施例における多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図21】無電解めっき用接着剤中の水分量と樹脂残りの発生率の関係を示すグラフである。

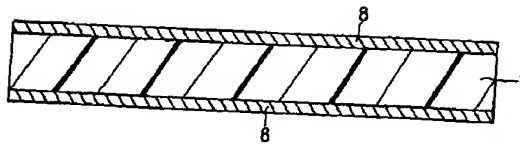
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 層間樹脂絶縁層
- 2a, 2b 接着剤層
- 3 めっきレジスト
- 4 内層導体回路 (内層銅パターン)
- 5 外層導体回路 (外層銅パターン)
- 6 パイアホール用開口
- 7 パイアホール (BVH)
- 8 銅箔

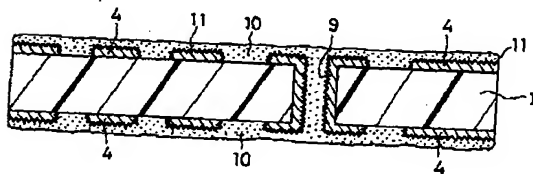
- * 9 スルーホール
- 10 充填樹脂 (樹脂充填剤)
- 11 粗化層
- 12 無電解銅めっき膜
- 13 電解銅めっき膜
- 14 ソルダーレジスト層
- 15 ニッケルめっき層
- 16 金めっき層
- * 17 はんだバンプ

10

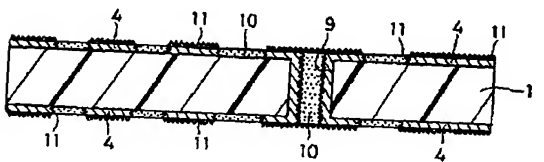
【図1】



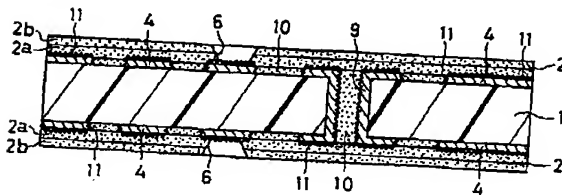
【図3】



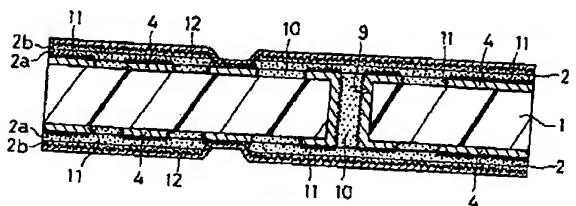
【図5】



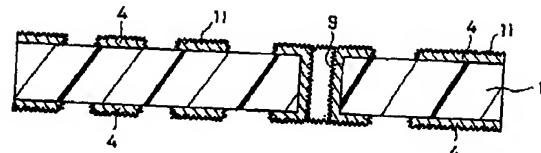
【図7】



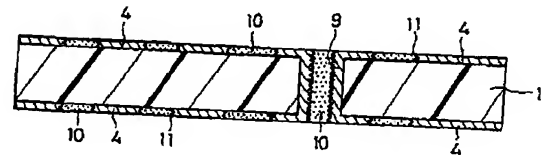
【図9】



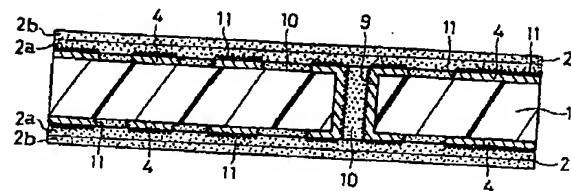
【図2】



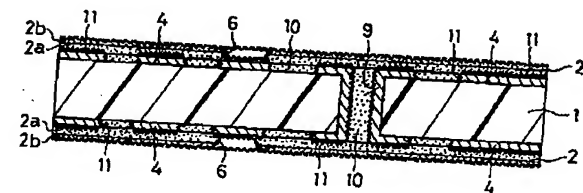
【図4】



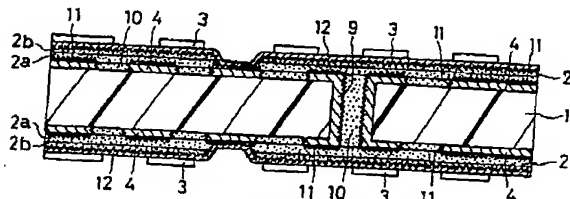
【図6】



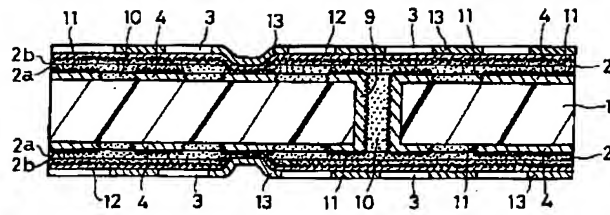
【図8】



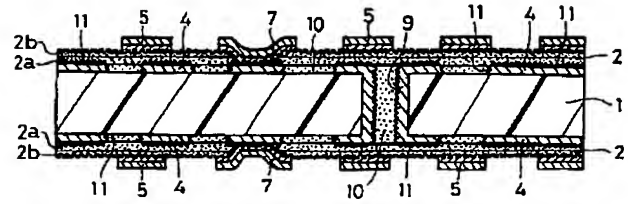
【図10】



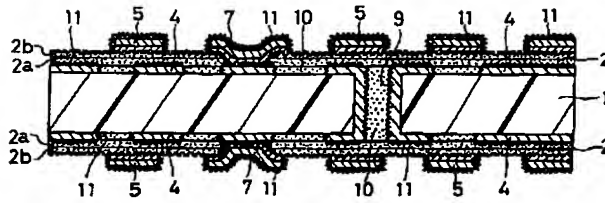
【図 11】



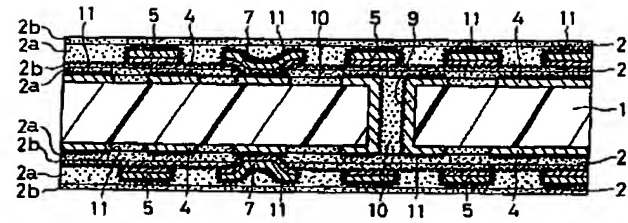
【図 12】



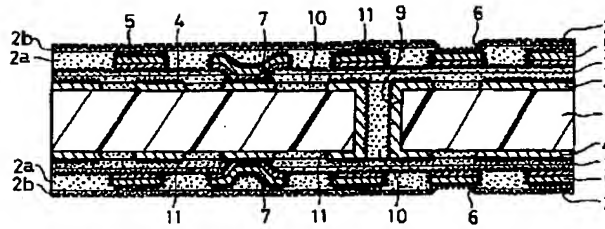
【図 13】



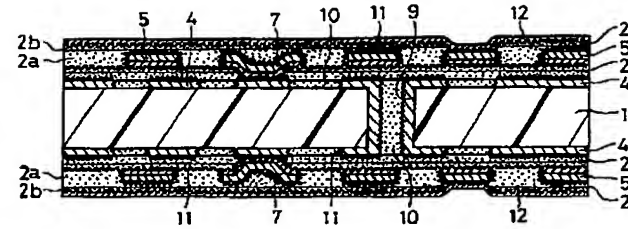
【図 14】



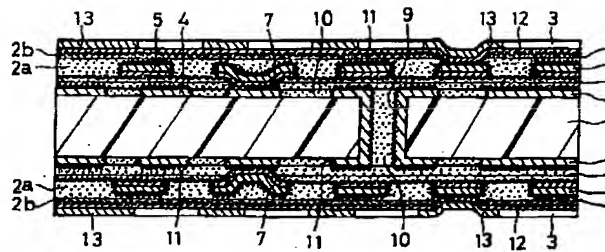
【図 15】



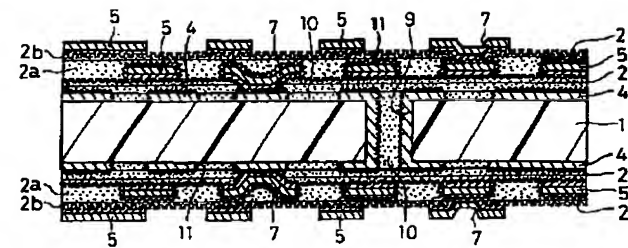
【図 16】



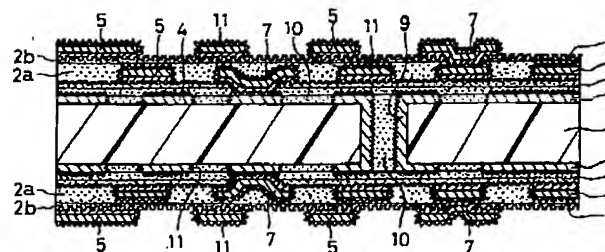
【図 17】



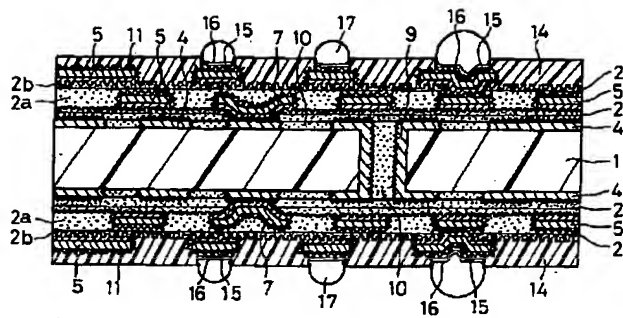
【図 18】



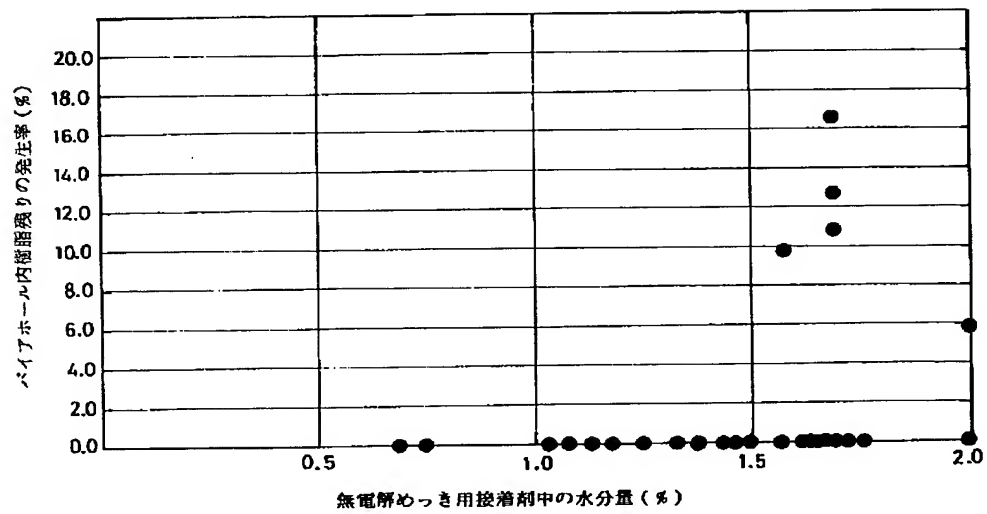
【図 19】



【図 20】



【図 21】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H05K 3/46

識別記号

F I

H05K 3/46

T
E
B